

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-285833

(43)Date of publication of application : 17.12.1991

(51)Int.Cl.

C03B 8/02

(21)Application number : 02-081320

(71)Applicant : SOGA NAOHIRO

ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1990

(72)Inventor : SOGA NAOHIRO

NAKANISHI KAZUKI

## (54) MANUFACTURE OF POROUS GLASS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain porous glass having pore size of submicron to micron order and having a narrow pore size distribution, in the method for manufacturing by a sol-gel process, by specifying the quantity of a solvent to be added and that of water in a reaction soln.

CONSTITUTION: In a sol-gel reaction soln. contg. metallic alkoxide or its origomer, an acid water soln. and a solvent to be added, the metallic alkoxide or origomer is hydrolyzed and polymerized to prepare a gel. Next, in the stage of manufacturing glass by baking this gel, as the above solvent to be added, formamide is used by 2.0 to 3.2 molar ratio, e.g. to the metallic alkoxide. At this time, a polyhydric alcohol may be used jointly. Then, the ratio of water in the sol-gel reaction soln. is regulated, by molar ratio, to 1.4 to 1.8 to 1 molar of the metallic alkoxide, and hydrolysis and polymerization are executed. At this time, the polymers of the metallic alkoxide undergo phase separation so that an entangling structure with a soln. phase can be formed and is gelatinized and then this gel is baked.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月17日

C 03 B 8/02

6570-4 G

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全10頁)

⑭ 発明の名称 多孔質ガラスの製造法

⑯ 特 願 平2-81320

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者 曾 我 直 弘 兵庫県神戸市灘区篠原本町4-3-23  
 ⑲ 発 明 者 中 西 和 樹 大阪府枚方市香里ヶ丘4-13-15  
 ⑳ 出 願 人 曾 我 直 弘 兵庫県神戸市灘区篠原本町4-3-23  
 ㉑ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

多孔質ガラスの製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属アルコキシド又はそのオリゴマーと酸性水溶液と添加溶媒とを含むゾル-ゲル反応液中で上記金属アルコキシド又はそのオリゴマーを加水分解・重合してゲルを作成し、次いでこのゲルを焼成してガラスを製造するに当り、上記添加溶媒としてホルムアミドを使用するとともに、上記ゾル-ゲル反応液中の水を金属アルコキシド1モルに対しモル比で1.4～1.8倍の割合に調整して上記加水分解・重合過程において金属アルコキシドの重合体を溶媒相との間に絡み合い構造を形成するように相分離させてゲル化し、次いでこのゲルを焼成することを特徴とする多孔質ガラスの製造法。

(2) 上記ゾル-ゲル反応液中の水を金属アルコ

キシド1モルに対しモル比で1.4～1.8の割合とし、かつホルムアミドを金属アルコキシド1モルに対しモル比で2.0～3.2の割合に調整することを特徴とする請求項1記載の多孔質ガラスの製造法。

(3) 金属アルコキシド又はそのオリゴマーと酸性水溶液と添加溶媒とを含むゾル-ゲル反応液中で上記金属アルコキシド又はそのオリゴマーを加水分解・重合してゲルを作成し、次いでこのゲルを焼成してガラスを製造するに当り、上記添加溶媒としてホルムアミドと多価アルコールとの混合物を使用するとともに、上記ゾル-ゲル反応液中の水を金属アルコキシド1モルに対しモル比で1.4～1.8倍の割合に調整して上記加水分解・重合過程において金属アルコキシドの重合体を溶媒相との間に絡み合い構造を形成するように相分離させてゲル化し、次いでこのゲルを焼成することを特徴とする多孔質ガラスの製造法。

(4) 上記ゾル-ゲル反応液中の水を金属アルコ

キシド1モルに対しモル比で1.4 ~ 1.8の割合とし、かつホルムアミドと多価アルコールとの合計を金属アルコキシド1モルに対しモル比で2.0 ~ 3.2の割合に調整することを特徴とする請求項3記載の多孔質ガラスの製造法。

(5) 多価アルコールがグリセリンであることを特徴とする請求項3記載の多孔質ガラスの製造法。

(6) 上記酸性水溶液として硝酸水溶液を使用することを特徴とする請求項1、又は請求項3記載の多孔質ガラスの製造法。

(7) 請求項1、又は請求項3において、金属アルコキシドの重合体を溶媒相との間に絡み合い構造を形成するように相分離させてゲル化させた後、そのゲルを酸性水溶液にて処理し、ゲルの表面に残存するアルコキシル基の加水分解反応を完了させることを特徴とする多孔質ガラスの製造法。

することが困難である。更に、用途により要求される膜状、繊維状のものを作製しにくい欠点がある。このようなことから最近、バルク状、膜状あるいは繊維状のいずれの形状のセラミックスも作製できるゾル-ゲル法が多孔質セラミックスの作製にも適用されるようになった。

しかし、コロイド状シリカを出発物質とするゾル-ゲル法によれば、サブミクロン以下の細孔を持つ多孔体しか得ることができず、更に出発溶液に比較的高濃度のアルカリが共存するために、最終的な熱処理に先立ってこれを溶出させる工程に時間を要するという欠点があった。

又、珪素アルコキシドをアルコール等の有機溶媒中で加水分解・重合して反応溶液系のゲル化を行なった後、生成した多孔質ゲルをその後焼成する上記の方法で作製される多孔質ゲル体の細孔径は、二~三拾ナノメートル以下と極めて小さい。そこで細孔をミクロンオーダーとするため塩酸を多量に加えて加水分解させること

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は触媒担体、酵素担体、分離膜素材のようにサブミクロンからミクロンオーダーの細孔が要求される広い範囲に利用することができる多孔質ガラスをゾル-ゲル法により製造する方法に関するものである。

#### [従来の技術]

従来の多孔質セラミックスのうちサブミクロン以下の極微細孔径を持つものは主としてホウケイ酸塩ガラスの熱処理による分相現象を利用して、からみ合い分相構造をとらせた後、片方の相を酸溶出させることにより作製されている。

これに対し、ミクロン以上の細孔径のものはセラミックス原料粉体を仮焼し熱分解させて粒子又は粒子間に開気孔を作った後、適切な条件で焼結して作られている。しかしながらこれらの方法ではサブミクロンから数拾ミクロンの範囲の揃った細孔径の多孔質セラミックスを製造

も試みられているが、細孔径分布が広くなる問題があった。

#### [発明が解決しようとする課題]

本発明は従来技術が有していた上記問題を解決し、細孔径がサブミクロンからミクロンオーダーであり、その細孔径分布が狭い多孔質ガラスが得られ、かつ毒性が強い出発物質を使用することもなく、更に取扱いも容易な多孔質ガラスの製造法を提供することを目的とする。

#### [課題を解決するための手段]

本発明は、金属アルコキシド又はそのオリゴマーと酸性水溶液と添加溶媒とを含むゾル-ゲル反応液中で上記金属アルコキシド又はそのオリゴマーを加水分解・重合してゲルを作成し、次いでこのゲルを焼成してガラスを製造するに当り、上記添加溶媒としてホルムアミドを使用するとともに、上記ゾル-ゲル反応液中の水を金属アルコキシド1モルに対しモル比で1.4 ~ 1.8の割合に調整して上記加水分解・重合過程において金属アルコキシドの重合体を溶

媒相との間に絡み合い構造を形成するように相分離させてゲル化し、次いでこのゲルを焼成することを特徴とする多孔質ガラスの製造法を提供するものである。

又、本発明は、金属アルコキシド又はそのオリゴマーと酸性水溶液と添加溶媒とを含むゾルーゲル反応液中で上記金属アルコキシド又はそのオリゴマーを加水分解・重合してゲルを作成し、次いでこのゲルを焼成してガラスを製造するに当り、上記添加溶媒としてホルムアミドと多価アルコールとの混合物を使用するとともに、上記ゾルーゲル反応液中の水を金属アルコキシド1モルに対しモル比で1.4～1.8倍の割合に調整して上記加水分解・重合過程において金属アルコキシドの重合体を溶媒相との間に絡み合い構造を形成するように相分離させてゲル化し、次いでこのゲルを焼成することを特徴とする多孔質ガラスの製造法を提供するものである。

本発明において使用される金属アルコキシド

又はそのオリゴマーとしては、メトキシ基、エトキシ基を有するものが好ましい。例えば、テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等が最適である。なお、プロポキシ基、又はそれ以上の炭素数のアルコキシ基を有する金属アルコキシドは、反応溶液の極性をホルムアミドの添加によって大きく変化させることが困難になる点で好ましくない。

また、金属アルコキシドの金属としては、最終的に形成される酸化物の金属、例えば、Si, Ti, Zr, Al, が使用される。この金属としては1種又は2種以上であっても良い。代表的なものは、シリコンアルコキシドが挙げられる。一方、金属アルコキシドのオリゴマーとしては本発明の溶媒に均一に溶解、又は分散できるものであればよく、具体的には10量体程度まで使用することができる。

本発明のゾルーゲル反応液においては、上記金属アルコキシド、又はそのオリゴマーとともに、金属アルコキシドの加水分解反応の触媒と

して作用する硝酸、塩酸などの無機酸と加水分解反応のために必要な水とゾルーゲル反応液の極性を調整するための添加溶媒としてのホルムアミドを含む、上記無機酸は酸性水溶液として加えられる。その濃度は0.001規定以上、特に0.5～1.5規定のものが好ましい。なお、かかる酸性水溶液の規定度を調整することにより、多孔質ガラスの細孔径を調整することができる。例えば、一定の溶液組成の下で硝酸濃度のみを0.7～1.4規定に変化させた場合、細孔径を約0.1μm～5μmまで変化させることができる。

又、ゾルーゲル反応液における水の量は、金属アルコキシドの加水分解によって生じるオリゴマーがアルコキシ基を比較的多量に含む疎水性重合体となって成長する様に、金属アルコキシド1モルに対しモル比で1.4～1.8倍の範囲に限定される。水の量が1.4より少ないと重合体と溶媒が液-液分離を起こし、均一生成物にならないので好ましくなく、又1.8を超え

ると二～三拾ナノメートル以下の細孔のみを持つゲルが生成して好ましくなく。なお、この水の割合は金属アルコキシドの種類に依存し、例えばテトラエトキシシランの場合にはモル比で1.7～1.8、又テトラメトキシシランの場合には、モル比で1.4～1.6の範囲が適当である。

又、上記添加溶媒としてのホルムアミド、又は、ホルムアミド及び多価アルコールの混合物は、ゾルーゲル反応液の誘電率を増加させる一方、生成したオリゴマーの重合を加速させる働きがあり、相分離の固定を行なうために最適である。このホルムアミドの誘電率は約110であり、水(75～80)やメタノール、エタノール(20～30)などに比べ高く、ゾルーゲル反応液の極性を高い状態にすることができ、又水との相溶性もあるので最適である。

かかるホルムアミドは金属アルコキシド1モルに対しモル比で2.0～3.2加えられる。この割合が2.0より低いと数十ナノメートルの細孔のみを持つゲルが生成して好ましくなく、又

3.2を超えると、ミクロンオーダーの多分散粒子凝集体となって好ましくない。なお、この添加割合は、金属アルコキシドの種類に依存し、例えばテトラエトキシシランの場合には、モル比で3.0～3.2、又テトラメトキシシランの場合には、モル比で2.0～3.0が適当である。

添加溶媒においてホルムアミドと混合して使用される多価アルコールとしては、グリセリンが最適であるが、その他の多価アルコール類も同様に使用できる。この様な多価アルコールは、一種類としてホルムアミドに混合して使用してもよいし、又複数種類の多価アルコールを併用してホルムアミドと混合して使用してもよい。

添加溶媒としてのホルムアミド、又は、ホルムアミド及多価アルコールの混合物を使用する場合、ホルムアミドの添加割合を多くするほど得られる多孔質ガラスの細孔が粗大化する傾向がある。

又、ゾルーゲル反応液の加水分解・重合反応

い。

加水分解・重合反応に当たっては、かかるゾルーゲル反応溶液を所定の密閉容器に入れ、室温40～80℃で0.5～5時間保持することにより達成される。加水分解・重合反応は当初透明な溶液が白濁して相分離を生じ、ついにゲル化する過程を経る。この際、金属アルコキシドの重合体は溶媒相との間に絡み合い構造が形成される様に相分離されてゲル化する。

かくしてゲル化したものは、40～80℃に数時間～数十時間程度放置して熟成した後、硝酸水溶液等の酸性水溶液により処理してゲル表面の未反応のアルコキシ基の加水分解反応を完了させ、更に必要に応じ水洗し、800～1000℃程度で数時間焼成して多孔質ガラスを得る。

本発明の目的物の細孔立体構造は、ゾルーゲル反応液の水の割合やホルムアミドの割合、反応系の温度やpH値、その他金属アルコキシドの種類などの影響を及ぼす各種条件によって変わる。従って、細孔立体構造の制御の手法を一律

温度は0℃～反応液の沸点程度の温度以下の範囲が最適である。この温度が0℃よりも低いと加水分解・重合反応上好ましくなく、又反応液の沸点の温度よりも高くなると低沸点成分が揮散して好ましくない。

なお、この反応温度も金属アルコキシドの種類に依存し、例えば、テトラエトキシシランの場合には、約40～60℃の範囲が最適であり、又、テトラメトキシシランの場合には約40～80℃の範囲が最適である。又、反応温度を高くするほど細孔径が小さくなる傾向がある。

金属アルコキシド又はそのオリゴマーとホルムアミドと加水分解触媒としての酸性水溶液とを含むゾルーゲル反応液の作成に当たっては特に限定されるものではないが、酸性水溶液とホルムアミドを先に混合しておき、この溶液に金属アルコキシド又はそのオリゴマーを加えて攪拌することにより得るのが最も好ましいが、酸性水溶液と金属アルコキシド又はそのオリゴマーとを混合した後、ホルムアミドを添加してもよ

に述べることは困難であるが、前述した条件が同じであれば孔径等がほぼ同じの目的物を再現性よく提供できる。

上記の多孔質ゲルは、未反応の有機成分を除去することなく焼成すると、この有機成分の分解に伴って生成する物質がSiO<sub>2</sub>の純度を下げる等の問題を生ぜしめる。

従って、多孔質ゲルからの有機成分を乾燥前のゲルを水で洗浄することによって除去することができるが、洗浄過程の後に更に有機成分が分解あるいは燃焼する程度までゲルを十分長時間加熱することによって有機成分を完全に除去することができる。かかる処理をした後焼成することによって機械的強度の向上した多孔質を得ることができる。

#### [実施例]

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

ゾルーゲル反応液として、テトラメトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸(HNO<sub>3</sub>)水溶

液とをモル比で

(No.1)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.3 : 1.5

(No.2)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.4 : 1.5

(No.3)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.5 : 1.5

(No.4)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.6 : 1.5

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、  
No.1～No.4の4種類を用意した。

このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を40℃として2時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液

(No.6)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.5 : 1.50

(No.7)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.5 : 1.55

(No.8)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.6 : 1.55

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、  
No.5～No.8の4種類を用意した。

このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を40℃として2時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.1のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、0.5 μm程度の揃った細孔が、またNo.2のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは1 μm程度の程度の揃った細孔が、またNo.3のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは2 μm程度の程度の揃った細孔が、またNo.4のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは3 μm程度の程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例2

ゾルーゲル反応液として、テトラメトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比で

(No.5)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.5 : 1.45

No.5のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、5 μm程度の揃った細孔が、またNo.6のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは2 μm程度の程度の揃った細孔が、またNo.7のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは0.1 μm程度の程度の揃った細孔が、またNo.8のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは0.2 μm程度の程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例3

ゾルーゲル反応液として、テトラメトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比でテトラメトキシシラン：ホルムアミド：水=1：2.5：1.5の割合となるように混合、攪拌して均一化し、No.9～No.10の試料を用意した。

実施例1と同様に、このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、No.9の試料についてはゾルーゲル反応液の反応温度を40℃、No.10の試料につい



てはゾルーゲル反応液の反応温度を60℃として2時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.9のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、2μm程度の揃った細孔が、またNo.10のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは0.5μm程度の程度の揃った細孔が、絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例4

ゾルーゲル反応液として、テトラメトキシシランとホルムアミドと硝酸水溶液とをモル比でテトラメトキシシラン：ホルムアミド：水＝1：2.5：1.5の割合となるように混合・攪拌して均一化し、No.11～No.13の3種類を用意した。No.11は硝酸水溶液として0.7規定のもの

の、またNo.12は1.0規定、No.13は1.4規定の硝酸水溶液をそれぞれを使用したものである。

実施例1と同様に、このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を40℃として2時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液にて洗滌し、更に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.11のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、0.5μm程度の揃った細孔が、またNo.12のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは2μm程度の程度の揃った細孔が、またNo.13のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは5μm程度の程度の揃った細孔が、絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例5

ゾルーゲル反応液として、テトラエトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比で

(No.14)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水  
＝1：2.9：1.77

(No.15)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水  
＝1：3.0：1.77

(No.16)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水  
＝1：3.1：1.77

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、No.14、No.15、No.16の3種類を用意した。

このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を60℃として3時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶

液中で室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.14のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、0.5μm程度の揃った細孔が、No.15のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、2μm程度の揃った細孔が、またNo.16のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは5μm程度の程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例6

ゾルーゲル反応液として、テトラエトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比で

(No.17)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水  
＝1：3.0：1.75

(No.18)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水

ではゾルーゲル反応液の反応温度を60℃として2時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.9のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、2μm程度の揃った細孔が、またNo.10のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは0.6μm程度の程度の揃った細孔が、絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例4

ゾルーゲル反応液として、テトラメトキシシランとホルムアミドと硝酸水溶液とをモル比でテトラメトキシシラン：ホルムアミド：水＝1：2.5：1.5の割合となるように混合・攪拌して均一化し、No.11～No.13の3種類を用意した。No.11は硝酸水溶液として0.7規定のもの

の、またNo.12は1.0規定、No.13は1.4規定の硝酸水溶液をそれぞれを使用したものである。

実施例1と同様に、このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を40℃として2時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液にて洗滌し、更に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.11のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、0.5μm程度の揃った細孔が、またNo.12のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは2μm程度の程度の揃った細孔が、またNo.13のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは5μm程度の程度の揃った細孔が、絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例5

ゾルーゲル反応液として、テトラエトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比で

(No.14)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水  
＝1：2.9：1.77

(No.15)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水  
＝1：3.0：1.77

(No.16)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水  
＝1：3.1：1.77

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、No.14、No.15、No.16の3種類を用意した。

このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を60℃として3時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶

液中で室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.14のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、0.5μm程度の揃った細孔が、No.15のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、2μm程度の揃った細孔が、またNo.16のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは5μm程度の程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例6

ゾルーゲル反応液として、テトラエトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比で

(No.17)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水  
＝1：3.0：1.75

(No.18)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水

= 1 : 3.0 : 1.77

(No.19)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水

= 1 : 3.0 : 1.78

(No.20)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水

= 1 : 3.0 : 1.80

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、No.17～No.20の4種類を用意した。

このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を60℃として3時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.17のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、5μm程度の揃った球状粒子からな

して3時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.21のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、2μm程度の揃った細孔が、またNo.22のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは0.2μm程度の程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例8

ゾルーゲル反応液として、テトラエトキシシランとホルムアミドと硝酸水溶液とをモル比でテトラエトキシシラン：ホルムアミド：水=1：3.0：1.77の割合となるように混合・攪拌して均一化し、No.23～No.25の3種類を用意した。No.23はHNO<sub>3</sub>水溶液として0.7規定のもの、またNo.24は1.0規定、No.25は1.5規定のものを使用したものである。

る骨格を持つ多孔質ガラスが得られ、またNo.18のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは2μm程度の揃った細孔が、No.19のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、0.5μm程度の揃った細孔が、No.20のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、0.1μm程度の揃った細孔が、絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例7

ゾルーゲル反応液として、テトラエトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比でテトラエトキシシラン：ホルムアミド：水=1：3.0：1.77の割合となるように混合・攪拌して均一化し、No.21～No.22の試料を用意した。

実施例1と同様に、このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、No.21の試料についてはゾルーゲル反応液の反応温度を60℃、No.22の試料については、ゾルーゲル反応液の反応温度を80℃と

実施例1と同様に、このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を60℃として3時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.23のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは、5μm程度の揃った球状粒子からなる骨格を持つ多孔質ガラスが得られ、またNo.24のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは2μm程度の程度の揃った細孔が、またNo.25のゾルーゲル反応溶液を用いて得られたものは0.5μm程度の程度の揃った細孔が、絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 実施例9

No.3のゾルーゲル反応液を用い、実施例1に従って作成された多孔質ガラスについて、水銀

圧入法により細孔径の分布を測定した結果を第1図に示す。同図から明らかな様に、細孔径は狭い範囲に分布していることが分かる。この細孔容積から計算される気孔率は約70%であった。

#### 実施例10

ゾルーゲル反応液として、テトラメトキシシランとホルムアミドとグリセリンと1規定硝酸水溶液とをモル比で

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：グリセリン：水 = 1 : 1.25 : 1.25 : 1.5

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、No.26の試料を用意した。

このゾルーゲル反応液10mlを密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を40℃として1時間保持して、加水分解・重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃ま

して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.27は数十ナノメートル以下の細孔のみを持ち、No.28は球状粒子の凝集体となってしまう多孔質ガラスが得られなかった。

#### 比較例2

ゾルーゲル反応液として、テトラメトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比で

(No.29)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.5 : 0.5

(No.30)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 2.5 : 2.5

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、

で加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.26のゾルーゲル反応溶液を用いて得られた試料から、0.05μm(500Å)程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在した多孔質ガラスが得られた。

#### 比較例1

ゾルーゲル反応液として、テトラメトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比で

(No.27)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 1.5 : 1.5

(No.28)

テトラメトキシシラン：ホルムアミド：水  
= 1 : 3.5 : 1.5

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、No.27～No.28の2種類を用意した。

このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を40℃として2時間保持

No.29～No.30の2種類を用意した。

このゾルーゲル反応液10mlをそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾルーゲル反応液の反応温度を40℃として2時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を1規定硝酸水溶液中に室温において1日間浸漬し、次いで60℃で10時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で1000℃まで加熱して、1000℃で2時間熱処理した。

No.29は反応溶液が2液に分離し、No.30は数十ナノメートル以下の細孔のみを持つ固体となって、目的とする多孔質ガラスが得られなかった。

#### 比較例3

ゾルーゲル反応液として、テトラエトキシシランとホルムアミドと1規定硝酸水溶液とをモル比で

(No.31)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水

$$= 1 : 2.0 : 1.77$$

(No. 32)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水

$$= 1 : 3.5 : 1.77$$

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、  
No. 31 ~ No. 32 の 2 種類を用意した。

このゾル-ゲル反応液 10ml をそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾル-ゲル反応液の反応温度を 60℃ として 3 時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を 1 規定硝酸水溶液中に室温において 1 日間浸漬し、次いで 60℃ で 10 時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で 1000℃ まで加熱して、1000℃ で 2 時間熱処理した。

No. 31 は二〜三十ナノメートル以下の細孔のみを持ち、No. 32 は球状粒子の凝集体となって、目的とする多孔質ガラスが得られなかった。

## 比較例 4

ゾル-ゲル反応液として、テトラエトキシシ

二〜三十ナノメートル以下の細孔のみを持つ固体となって、目的とする多孔質ガラスが得られなかった。

以上の比較例において、2 液に分離したものは、熱処理を行っていない。

## 〔作用・効果〕

本発明によれば、金属アルコキシドの加水分解・重合によって生じたシリカオリゴマーは、反応に関与する水の量が金属アルコキシド 1 モルに対し、モル比で 1.4 ~ 1.8 と阻られているので、アルコキシル基を含む疎水性重合体として成長する。この際、本発明においては、添加溶媒としてホルムアミド、又はホルムアミド及びグリセリン等の多価アルコールが加えられて溶媒の誘電率が增加されているので、シリカオリゴマーの重合は加速して相分離が核生成・成長機構によって進行する準安定領域ではなく不安定領域で起こるので、両相が互いに絡み合った変調構造を形成する。しかしながら、この構造は時間とともに成長し、表面張力の強い相が

ランとホルムアミドと 0.1 規定硝酸水溶液とをモル比で

(No. 33)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水

$$= 1 : 3.0 : 0.8$$

(No. 34)

テトラエトキシシラン：ホルムアミド：水

$$= 1 : 3.0 : 3.0$$

の割合となるように混合、攪拌して均一化し、  
No. 33 ~ No. 34 の 2 種類を用意した。

このゾル-ゲル反応液 10ml をそれぞれ密閉容器に入れ、この容器を恒温槽に入れて、ゾル-ゲル反応液の反応温度を 60℃ として 3 時間保持して、加水分解・縮重合反応を行なわしめ、固化させた。この固化した試料を 1 規定硝酸水溶液中に室温において 1 日間浸漬し、次いで 60℃ で 10 時間乾燥させた後、100℃/時間の昇温速度で 1000℃ まで加熱して、1000℃ で 2 時間熱処理した。

No. 33 は反応溶液が 2 液に分離し、No. 34 は

球状に分離したり、パーコレーションクラスター転移によってマイナー相が分散したりするいわゆる粗大化を起こす。粗大化過程が進行する前に両相が互いに絡み合った変調構造をゲル化によって固定すれば、相分離構造を反映した揃った周期を持つゲル構造を得ることができ、かかるゲルを焼成した後、細孔径がサブミクロンからミクロンオーダーである多孔質ガラスを得ることができる。

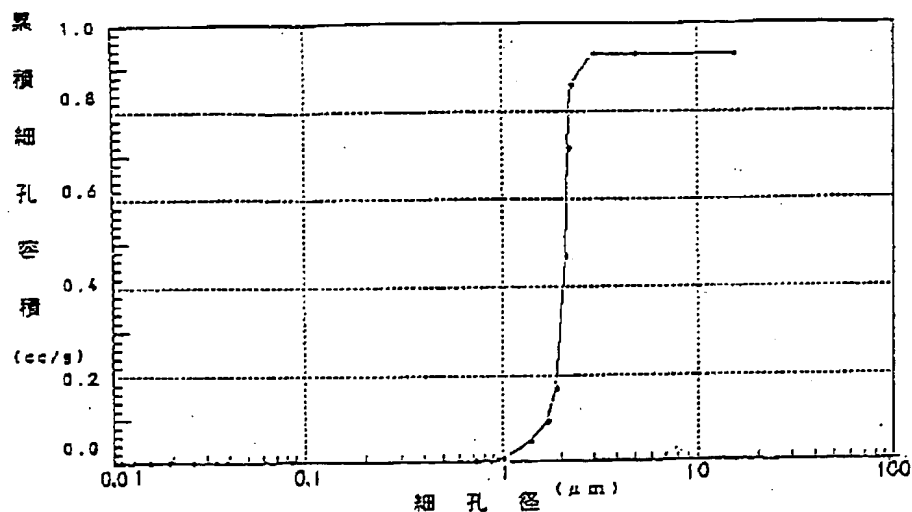
## 〔発明の効果〕

本発明によれば、サブミクロンから数拾ミクロンの範囲の揃った細孔径を有する多孔質セラミックスを容易に提供できる。又、本発明によれば、強度の高い多孔質ガラスを得ることができ、金属ドリル等によって穿孔が可能であり、又その他の切削加工も容易な多孔質ガラスを提供することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1 No. 3 に従って得られた多孔質ガラスの細孔径分布図を示す図である。

図面の浄書



第 1 図

手続補正書 (方式)

平成2年7月20日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第81320号

2. 発明の名称

多孔質ガラスの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 兵庫県神戸市灘区篠原本町4-3-23

氏 名 曾 我 直 弘 (ほか1名)

4. 代理人

〒105

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル

氏 名 弁理士(7179) 内 田 明



5. 補正命令の日付

平成2年6月26日(発送日)

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

図 面

8. 補正の内容

別紙の通り(浄書)

